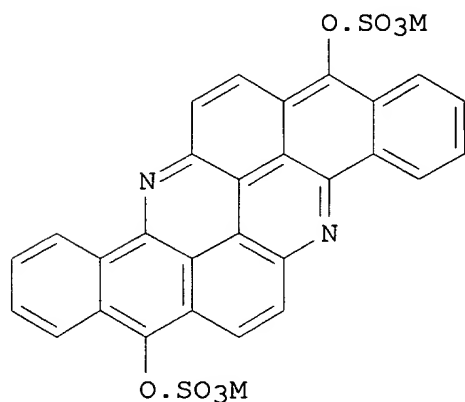


L52 ANSWER 1 OF 25 HCAPLUS COPYRIGHT 2001 ACS
 AN 1998:742043 HCAPLUS
 DN 130:59083
 TI Ink-jet recording method using UV-lamp for ink fixing
 IN Sakai, Taizaburo
 PA Sakai, Taizaburo, Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 35 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM B41J002-01
 ICS B41J029-00; B41M005-00
 CC 74-6 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other
 Reprographic Processes)
 Section cross-reference(s): 42
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	<u>JP 10305570</u>	A2	<u>1998.11.17</u>	JP 1997-154246	19970508 <--
OS	MARPAT 130:59083				
GI					



AB The title ink-jet recording method uses (1) a low-pressure Hg lamp and (2) a metal halide lamp and/or a UV fluorescent lamp to insolubilize the ink contg. a dye such as I (M = K, Na, Li). In addn. to I, 53 general formula similar to I were claimed. This invention provided a short fixing time by using small UV lamps.
 ST ink jet recording printing UV lamp; dye ink jet printing fixing
 IT Ink-jet printing
 Inks

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-305570

(43) 公開日 平成10年(1998)11月17日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

B 4 1 J 2/01

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

29/00

B 4 1 M 5/00

E

B 4 1 M 5/00

B 4 1 J 29/00

H

審査請求 未請求 請求項の数 1 書面 (全 35 頁)

(21) 出願番号

特願平9-154246

(71) 出願人 596045410

酒井 泰三郎

(22) 出願日

平成 9 年 (1997) 5 月 8 日

奈良県奈良市朱雀 6 丁目 16 番地の 7

(72) 発明者 酒井 泰三郎

奈良県奈良市朱雀 6 丁目 16 番地の 7

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録方法

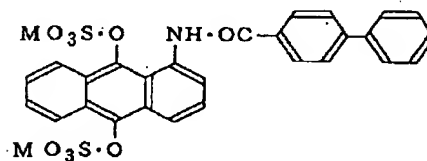
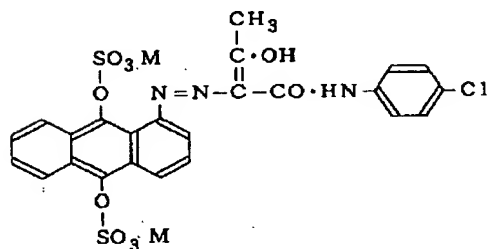
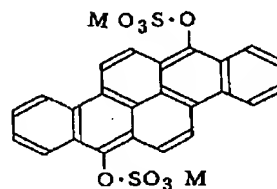
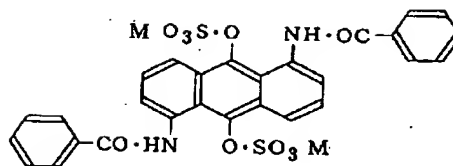
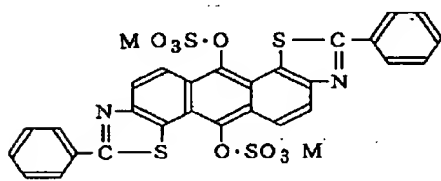
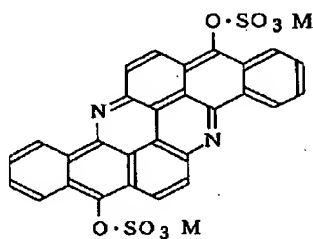
(57) 【要約】

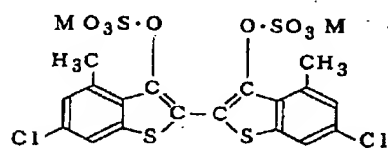
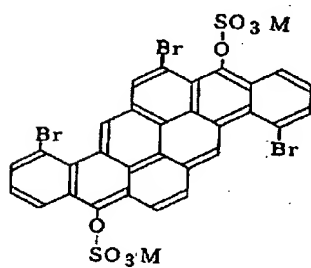
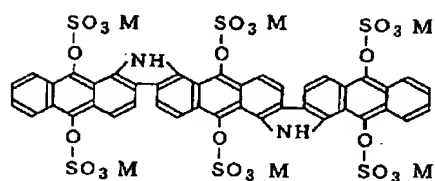
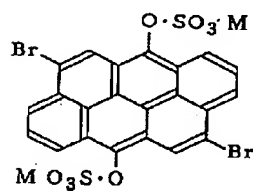
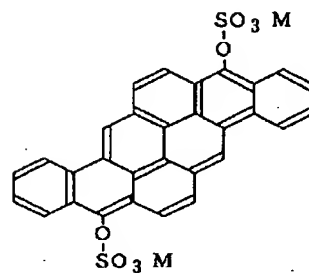
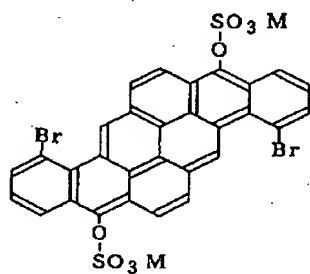
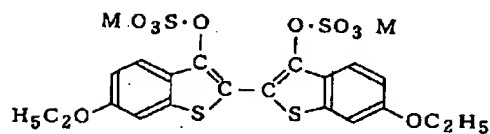
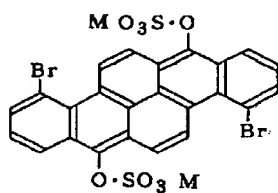
【目的】 建築染料およびキノン型有機顔料のリウコ化合物硫酸エステル N a 塩を含む水性インクでインクジェット記録した後、記録紙面を紫外線照射すると紙の上で不溶性色素が生成する。このインクジェット記録方法では版印刷レベルの印字耐久性が得られるが、比較的大きな出力の UV ランプを必要とした。インクジェットプリンタに搭載できるような小型、低出力の UV ランプでは当該インク色材を短時間で不溶化することが困難であった。本発明は低出力の小型 UV ランプで当該水溶性色材を短時間で不溶化できるよう改良してインクジェットプリンタに搭載することを目的とする。

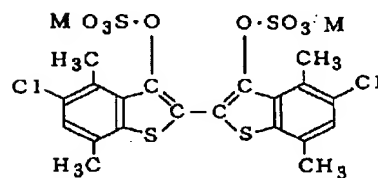
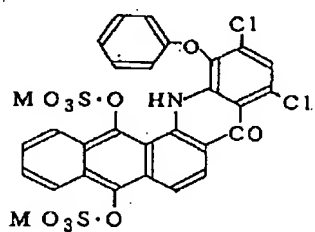
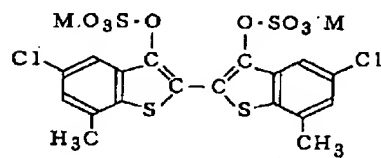
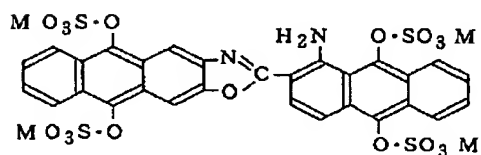
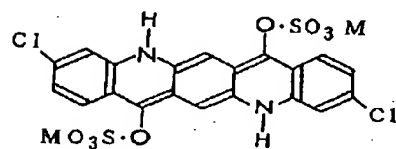
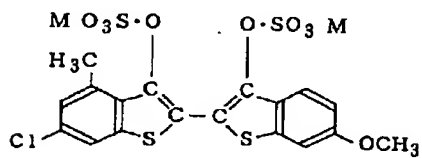
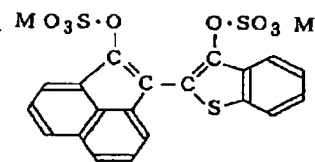
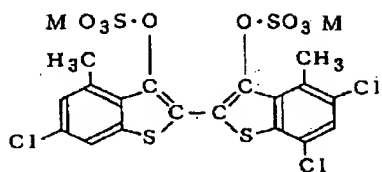
【構成】 低圧水銀ランプ（殺菌灯）とメタルハライドランプまたは紫外用蛍光灯を併用したハイブリッドランプによる露光方法は建築染料またはキノン型有機顔料のリウコ化合物硫酸エステル N a 塩を短時間で不溶化できる。

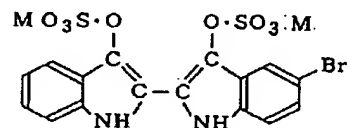
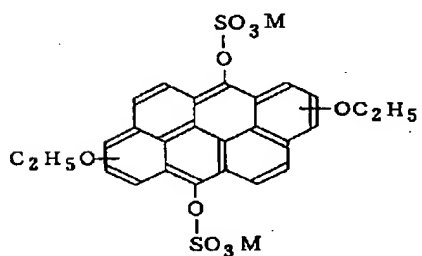
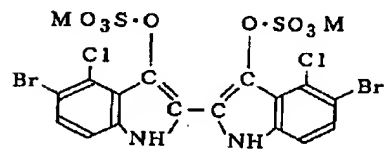
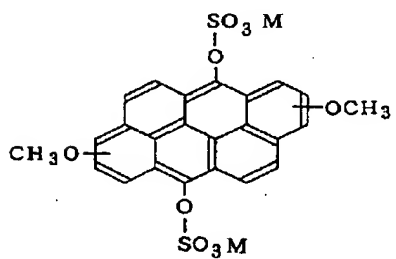
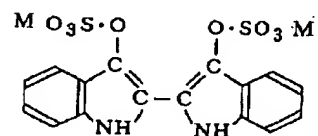
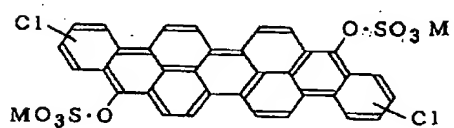
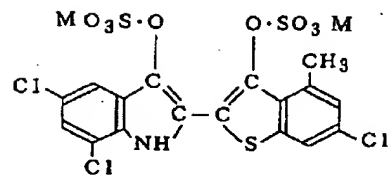
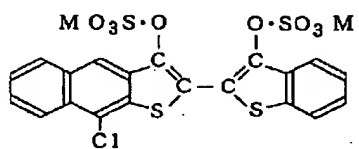
【特許請求の範囲】

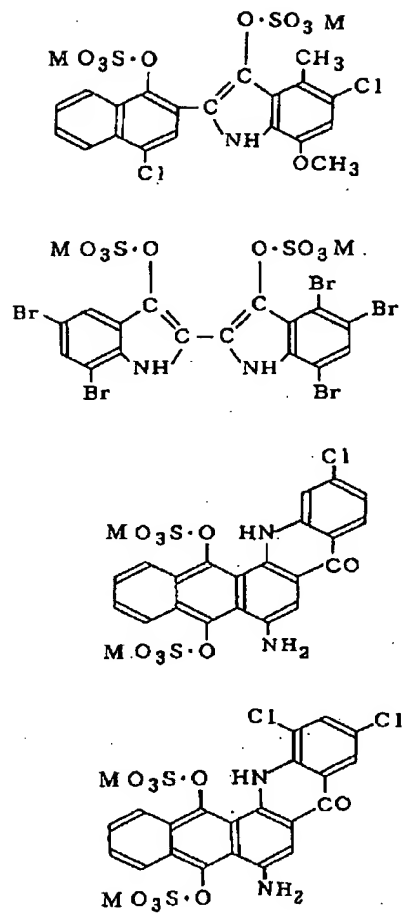
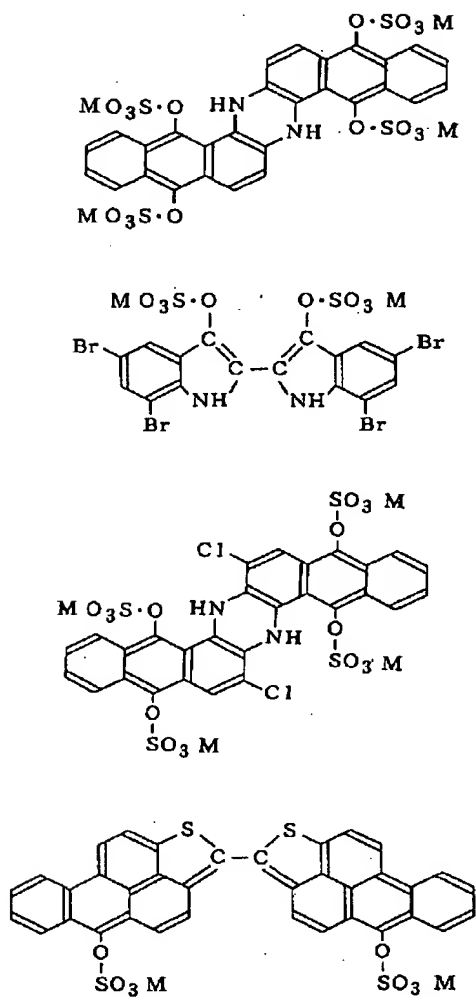
【請求項 1】 インクジェット記録された被記録材上のインク色素が光エネルギーを付与されて不溶化し定着するインクジェット記録方法において、下記化学構造式を有する水溶性染料の群から選ばれる少なくとも一種を含む水性インクをインクジェット記録したあと被記録材に付着したインクドットの露光を低圧水銀灯と共にメタルハライドランプ及び紫外用蛍光灯のいずれか一方または双方を併用しておこなうことを特徴とするインクジェット記録方法：

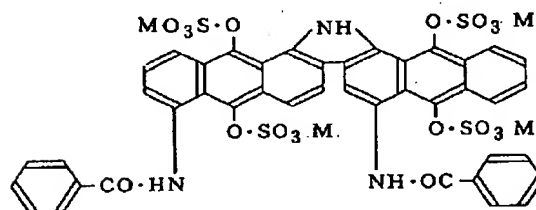
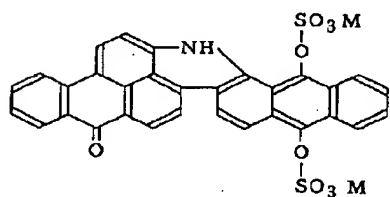
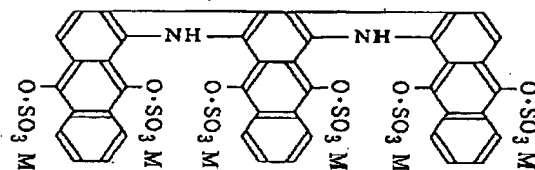
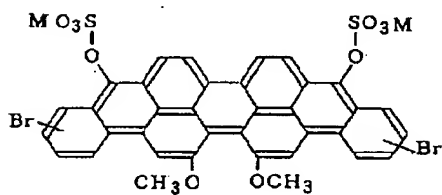
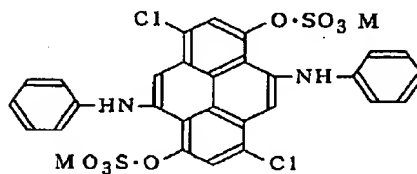
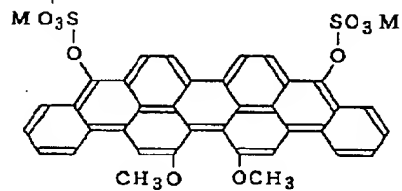
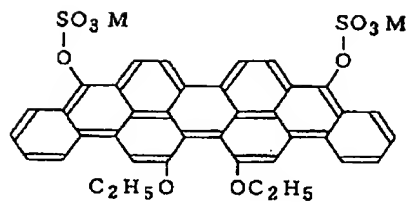
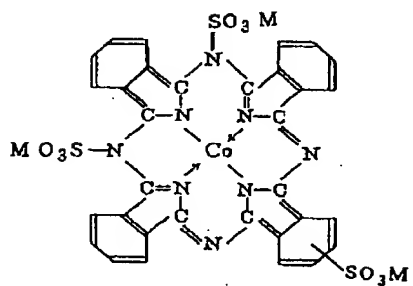


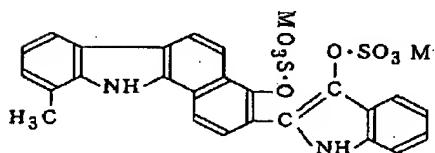
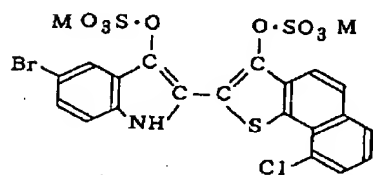
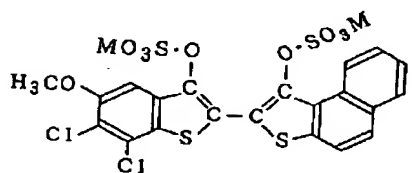
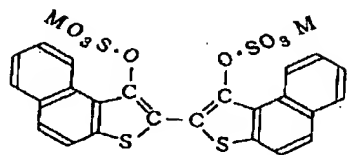


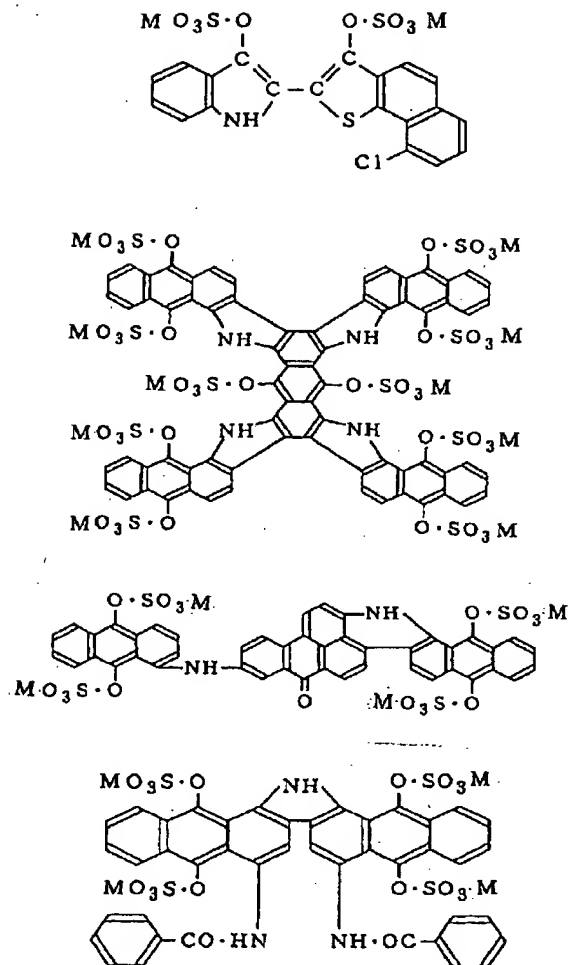












(但し、式中のMはナトリウム、カリウム又はリチウム金属を表わす。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、インクジェット記録方法に関する。更に詳しくは、インクジェット記録された被記録材上のインクドットが露光されることによりインクに含有される感光性水溶性染料が不溶化してインクが定着するインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録法はインクの微小液滴をノズルから噴射させて、それを紙などの被記録材面に付着させ印字または画像の記録を行うものである。いろいろなインクジェット記録法が提案されており、コンティニアス法と呼ばれる方法は例えばアメリカ特許USP 3, 298, 030およびUSP 3, 596, 275に開示されている。またドロップオンデマンド法では、 piezo素子の変形をインク噴射の駆動力に応用したものが例えばUSP 3, 946, 398に開示されてい

る。また熱エネルギーを利用してインク滴を噴射するインクジェット記録法は例えばUSP 4, 251, 824に開示されている。これらの各特許公報にはインク滴を吐出させる方法について提案されている。

【0003】いずれのインクジェット記録法においても、インクは微細なノズルのオリフィスから微小液滴として高速度で吐出されるため、インク滴の吐出安定性はインクの粘度および表面張力に大きく左右される。即ち、インク粘度は出来るだけ小さい方が好ましく、実際には2~10 mPa·sが望ましい。インクの表面張力は出来るだけ大きい値が好ましく実際には40 dyn/cm以上が望ましい。もし、インク粘度が大きい場合は、インク室内の高周波駆動に追従して記録ヘッドに安定したインク供給が困難になる。また、インクの表面張力が小さい場合は、インク滴のノズル開口部に対する濡れが大きくなってインク滴を正確な方向へ飛ばすことが困難になり、インク滴の着弾点の位置ズレが生ずるな

ど好ましくない事態を引き起こす。

【0004】上記の理由により、インクジェット記録用インクとして一般には水を主たる溶媒とした水性インクが用いられている。また、着色材として水溶性染料、例えば、酸性染料、直接染料、塩基性染料等が用いられている。しかしながら、このような水溶性染料を含む水性インクで記録された印字物は着色材の耐水性が非常に低いことが問題であった。また、耐光性も弱いため印字物の保存安定性が十分でなかった。

【0005】この問題に対処するため、顔料を分散させた水性インクを用いることが多数提案されている（例えば、特開昭56-147859号公報）。この方法によれば、記録物の堅牢性についてはある程度満足できるものの、インクジェット用インクとして用いた場合、ノズルの目詰まりの問題が生じてくる。

【0006】上記の不都合を回避するため、水溶性染料を含む水性インクを用いてインクジェット記録した後、被記録材の上でインク色素を不溶化する方法が提案されている（例えば、特公平7-29477号公報）。

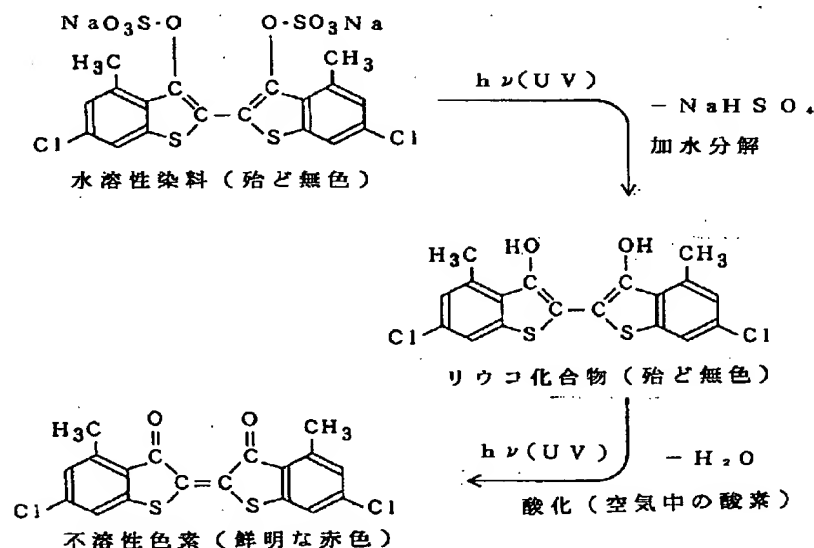
【0007】建染染料リウコ化合物の硫酸エステルナト

リウム塩は感光性を有しており、光エネルギーを付与すると光化学的に元の不溶性色素を再生することは従来より知られている。例えば、イギリス特許BP354, 575号及びBP431, 072号にはこの性質を利用して湿式カラー写真を得る方法が提案されている。また、特開昭50-123991号公報にはこの染料の感光性を利用してテキスタイルに写真調の図柄模様をプリントする方法が提案されている。

【0008】建染染料リウコ化合物およびその硫酸エステルナトリウム塩は波長200nm~600nmの紫外可視光域に吸収を有する。それ故、高エネルギーの紫外線を照射されると分子が励起され、化1に示すようなプロセスを経て不溶性色素を再生する。化1ではカラーインデックス番号C. I. 73360 (C. I. Vat Red 1) に相当する4, 4'-ジメチル-6, 6'-ジクロロチオインジゴのリウコ化合物硫酸エステルナトリウム塩を例にとり示した。

【0009】

【化1】

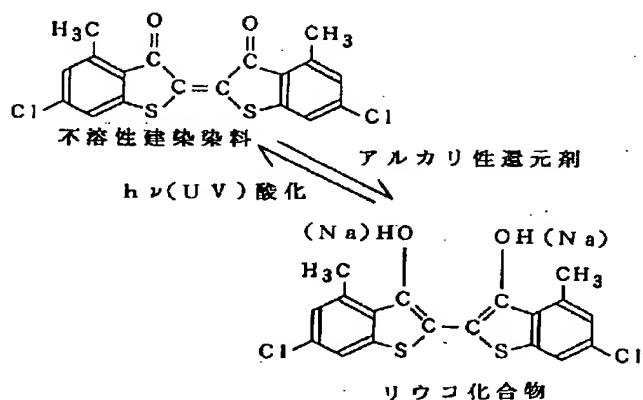


【0010】色素化合物分子の共役二重結合系中に二個以上のカルボニル基を有しているキノン型有機顔料及び建染染料はアルカリ性還元剤、例えば苛性ソーダとヒドロサルファイトにより還元されて水溶性のリウコ化合物になる。リウコ化合物の吸光は元のキノン型色素に較べて短波長側へ移行するため紫外波長域に吸収を有するようになる。リウコ化合物は光に敏感であり、露光

されると直ちに酸化されて元の不溶性色素を再生する。このキノン型色素の還元および酸化のプロセスをC. I. Vat Red 1 (C. I. 73360) の4, 4'-ジメチル-6, 6'-ジクロロチオインジゴを例にとり化2に示す。

【0011】

【化2】



【0012】キノン型色素のリウコ化合物は空気中の酸素により容易に酸化されて元の不溶性色素に戻り易いため一般に空気中において不安定であり、取り扱いに不便である。それ故、リウコ化合物を硫酸によりエステル化して安定化したものが繊維の染色に使用されている。

染色では熱エネルギーにより色素を不溶化する。

【0013】しかしながら、キノン型色素のリウコ化合物に紫外線を照射して不溶化させようとする不溶化の速度がかなり遅いため大出力の光源を必要とする。例えば、特開昭50-123991号公報の実施例では光源としてフエードメーターを使用している。フエードメーターは染料の光退色性をテストするための耐光性加速試験機であり、ランプ出力2～3KWの強力な光源（カーボンアーク灯）を備えている。このような大出力のランプは熱放射量も多く電源安定装置や冷却装置が大掛かりになってインクジェット記録法に應用することは出来ない。オフィス事務機としてのインクジェットプリンタは容積および寸法に制約があり、電力消費量の少ない低出力の小型UVランプしか利用することが出来ない。しかるに、低出力の小型UVランプでは紫外線の総エネルギー量が少ないため長時間の露光が必要であり、インクジェットプリンタの印字速度と同じ速さでインク色素を不溶化させることが出来なかった。例えば、前記の特公平7-29477号公報の実施例6～10に記載されているように、波長365nmの小型UVランプにより約10分間以上の露光時間が必要であった。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】現在のインクジェットプリンタは一枚の記録用紙（JIS規格A4判サイズ：タテ297mm×ヨコ210mm）を30～60秒間でプリントする。インクジェット記録されたインクドットを30～60秒間露光して感光性水溶性色素を不溶化できる小型UVランプが得られれば、それをインクジェットプリンタに搭載することができる。当該インクジェット記録方法による印字物の耐久性（耐水性、耐光性および耐熱性）はレーザープリンタのそれを凌ぐもので

あり、インクジェットプリンタの用途が著しく広がることを期待できるのである。

【0015】それ故、室内照明用蛍光灯に使用されているような電子式機構の電源安定器が使える線光源の低出力UVランプ（ランプ出力が200W程度）を図1に示すようなインクジェットプリンタに搭載して水性インクに含まれる感光性水溶性染料を短時間で不溶化できる方法が望まれていた。

【0016】

【課題を解決するための手段】光エネルギーを利用して感光性インク色素を不溶化するインクジェット記録方法においては、被記録材の表面に付着した微量のインクドットを紫外線照射する。一滴のインクドットは約5～50ピコm1の容量であり、それに含まれる感光性水溶性色素を不溶化させるのに必要な総UVエネルギー量は僅かである。それ故、感光性色素に紫外線を効率良く吸収させる方法が重要である。

【0017】このたび、本発明者は低圧水銀灯（殺菌灯）とメタルハライドランプを併用して露光することにより水性インクに含まれる感光性色素のキノン型色素リウコ化合物硫酸エステル塩を著しく速く不溶化出来ることを見いだした。メタルハライドランプの代わりに紫外用蛍光灯を利用してもよい。これによって約200W（ワット）程度の低出力UVランプでも60秒間以内にインクを定着させることが可能になった。

【0018】ここでUVランプ特に水銀ランプの特性について概略説明する。紫外線を放射する光源の原理はどれも同じであり、放電管（石英ガラス管）内で紫外線域の電磁波を放射しやすい原子構造をもつ物質（水銀等の金属）を加熱して蒸気状態とし、外部から大きなエネルギーを注入すれば発光する。外部からエネルギーを与える手段としては、例えば放電灯方式（アークランプ）、フラッシュランプ方式、レーザー方式、無電極ランプ方式などがある。このうち、最も実用的なものは放電灯方式であり、放電管（発光管）の中に水銀を封入したものを水銀放電灯（水銀ランプ）と呼び、また水銀と金属塩化物物を封入したものをメタルハライドランプと呼

ぶ。図2に水銀放電灯の構造を示す。水銀ランプの発光スペクトルは発光管内の水銀蒸気圧によって大きく異なる。低圧水銀ランプ ($P=10^{-2}\text{mmHg}$) では水銀蒸気圧が低いためランプ電力を $1\sim 5\text{W/cm}$ 程度以上には高くすることが出来ず低出力ランプしか得られない。それ故、従来は光化学反应用の光源として利用されたことはないが波長 254nm の紫外線が効率良く放射される。低圧水銀ランプは殺菌灯として利用される。低圧水銀ランプは総放射エネルギー量は小さいけれども、UV効率が高いのが特徴である。発光管内の水銀蒸気圧を増加させてゆくと 254nm の紫外線は減少して、その代わりに波長 $365, 405, 436\text{nm}$

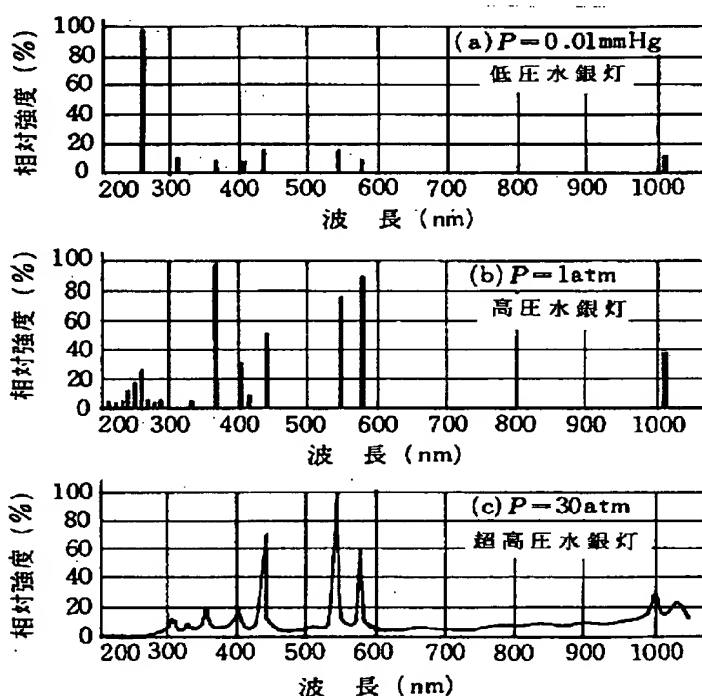
などの光が多くなる。

【0019】高圧水銀ランプ ($P=1\text{atm}$) では波長 365nm を中心とした紫外線が多く、大出力ランプが得られるため光化学反应用の光源として広く使用されている。更に水銀蒸気圧を高めていくと、超高圧水銀ランプ ($P=30\text{atm}$) では連続スペクトルとなり主波長が可視光域～近赤外域にあってUVランプとして最早適さない。表1に放電管内の水銀蒸気圧が $1\times 10^{-2}\text{mmHg}$ (低圧)、 1atm (高圧)、 30atm (超高圧) の各水銀ランプの発光スペクトルを示した。

【0020】

【表1】

水銀灯のスペクトル



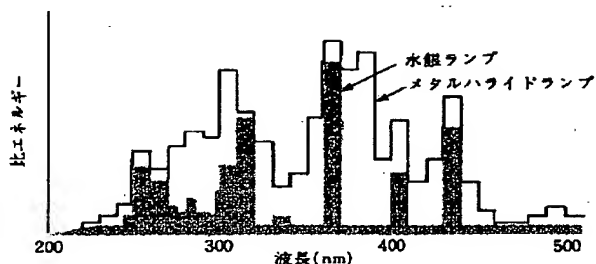
【0021】メタルハライドランプの構造は水銀ランプと全く同じであり、電気的特性も殆ど同じである。発光管内には水銀と共に鉄塩化物が封入されている。メタルハライドランプの発光スペクトルは $250\sim 600\text{nm}$ の範囲で連続しており、この点が水銀ランプとは異なる。キノン型色素リウコ化合物の吸光は波長 200

$\sim 600\text{nm}$ の紫外～可視光域にわたっているため、メタルハライドランプの連続した発光スペクトルは効率良く吸収されることがわかる。メタルハライドランプと水銀ランプの発光スペクトルの差異を表2に示す。

【0022】

【表2】

メタルハライドランプと水銀ランプのスペクトル



【0023】蛍光灯は水銀ランプの発光管内壁に蛍光物質を塗布したものであり、水銀蒸気が発する紫外線により励起されて、それより長い波長の光を発する。蛍光物質を選択して300～400 nmの波長域で発光する紫外用蛍光灯はケミカルランプとも呼ばれており、UVインクの予備硬化などに使用されている。

【0024】低圧水銀ランプは低出力のランプしか得られないため、従来は殺菌灯としての用途しかなかった。

しかし、低圧水銀ランプは高エネルギーの波長254 nmを効率よく放射し、キノン型色素リウコ化合物の硫酸エステルナトリウム塩を不溶化するのに適していることがわかった。本発明において使用する低圧水銀ランプは水銀蒸気圧が0.01～1 mmHgの範囲で調整することができる。

【0025】可溶性建染染料はもともと繊維を染色するために作られた染料であり、加水分解および酸化発色はスチーム加熱によって行われ繊維上で不溶性色素を再生する。市販の染料には主成分の建染染料リウコ化合物硫酸エステルナトリウム塩が25～40（重量）％程度しか含まれていない。残りの副成分は食塩、硫酸ナトリウム、ジメチルアニリンスルホン酸ナトリウム等である。染色の場合には、染料を熱エネルギー（スチーム加熱）によって発色（不溶化）させるので、これらの副成分は無害である。

【0026】しかしながら、光エネルギーによって染料を不溶化させる場合には、副成分のジメチルアニリンスルホン酸ナトリウムが紫外線を吸収するので染料の不溶化を効率良くおこなえない。それ故、本法のインクジェット記録用インクには市販の染料ではなく、その主成分の建染染料リウコ化合物硫酸エステル塩を使用するのが好ましい。

【0027】ジメチルアニリンスルホン酸ナトリウムの溶媒に対する溶解性は水溶性染料と似ているので、市販の可溶性建染染料を精製して主成分の感光性水溶性色素のみを取り出すことは非常に困難である。それ故、前

駆体の建染染料から直接に感光性水溶性色素（建染染料リウコ化合物硫酸エステルNa塩）を合成する方が経済的であり、高純度品を容易に得ることが出来る。

15 【0028】キノン型色素リウコ化合物硫酸エステル塩の一般的な合成法は次のようである。出発原料には市販の建染染料およびキノン型有機顔料を利用でき、水／メタノール混合液で分散剤等の不純物を洗浄除去した後、乾燥しておく。他方、乾燥したピリジン500部に冷却下15～20℃でクロロスルホン酸100部を少しずつ加えながら液温が20℃を超えないように約2時間かけてクロロスルホン酸／ピリジン付加物をつくる。

20 この中に上記の乾燥した建染染料（またはキノン型有機顔料）100部を加えて攪拌しながら引き続き純鉄粉40部を一度に加えると反応混合物は加熱しなくても50～60℃に達する。そのまま攪拌を続けて約6時間でエステル化反応を終了する。その後、反応混合物を約6倍量の5％苛性ソーダを含む氷水中に投入して攪拌する。消泡剤を数滴加え、減圧下30～35℃ピリジンを減圧蒸留により回収する。ピリジンを回収したのち、水を加えて全量を約3000部とし80℃に加熱して2時間後に濾過する。残渣は鉄、酸化鉄等であり廃棄する。濾液を減圧蒸留により濃縮した後、塩析法により建染染料リウコ化合物の硫酸エステル塩を得る。

35 【0029】上記の方法以外にも幾つかの方法があり、例えば、イギリス特許BP186,057号、BP251,491号、BP258,626号、BP461,430号、BP630,459号およびアメリカ特許USP1,954,702号等を参考にすることが出来る。

40 いずれの方法によっても同様の感光性水溶性染料が得られる。次の化3に挙げた水溶性染料はすべて上記の方法により前駆体の不溶性色素から作ることが出来る。

これらの感光性水溶性染料はすべて露光により不溶化することが出来る。

45 【0030】

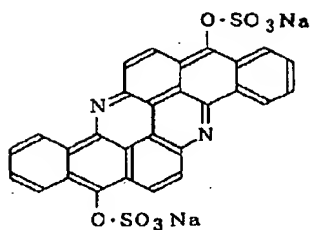
【化3】

出発原料として使用する
不溶性色材
カラーインデックス番号

本発明に使用する
感光性水溶性染料
(化学構造式)

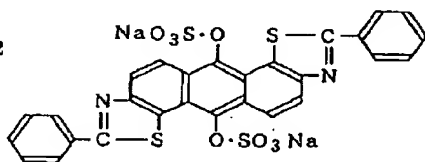
露光(不溶化)
後の色

C.I. 70600
C.I. パット イエロー 1



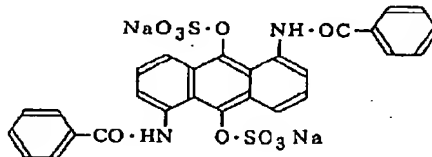
(赤味黄色)

C.I. 67300
C.I. パット イエロー 2



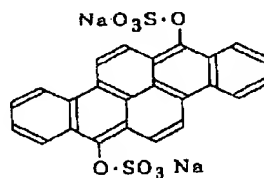
(緑味黄色)

C.I. 61725
C.I. パット イエロー 3



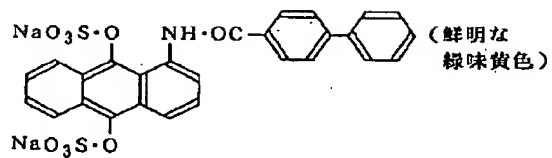
(黄色)

C.I. 59100
C.I. パット イエロー 4

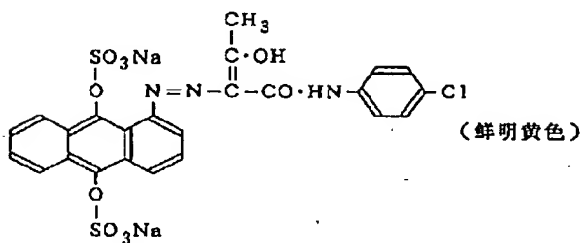


(赤味黄色)

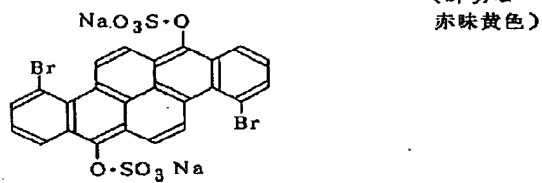
C.I. 60530



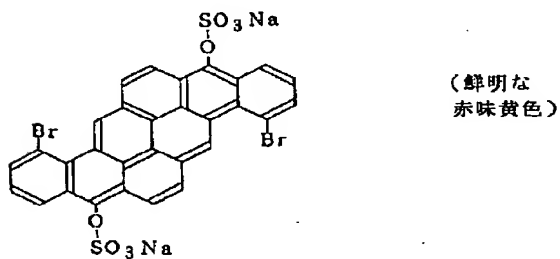
C.I. 60605



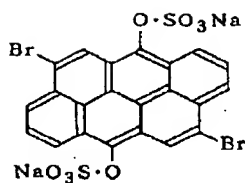
C.I. 59105
C.I. パット オレンジ 1



C.I. 59705
C.I. パット オレンジ 2

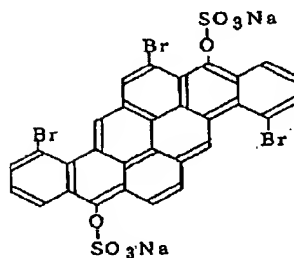


C.I. 59300
C.I. バット オレンジ 3



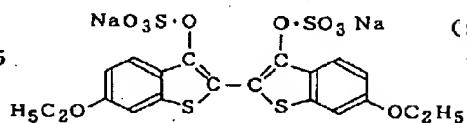
(鮮明な赤味
オレンジ色)

C.I. 59710
C.I. バット オレンジ 4



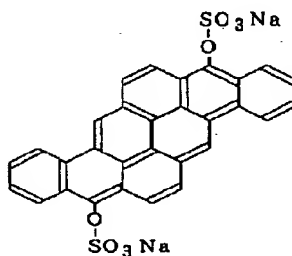
(赤味オレ
ンジ色)

C.I. 73335
C.I. バット オレンジ 5



(鮮明な赤味
オレンジ色)

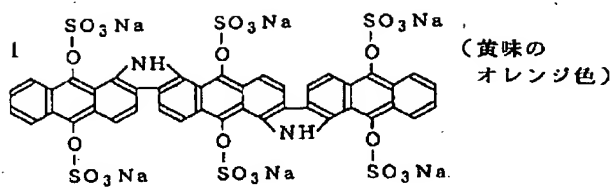
C.I. 59700
C.I. バット オレンジ 9



(黄味の
オレンジ色)

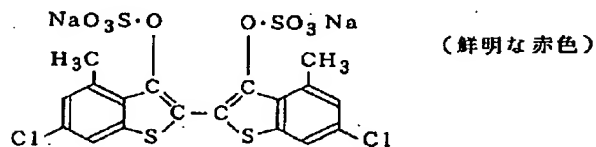
C.I. 70805

C.I. パット オレンジ 11



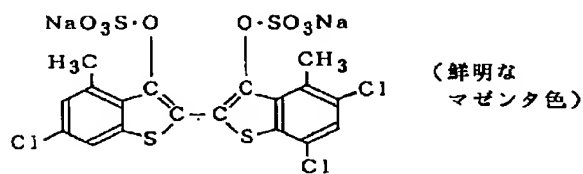
C.I. 73360

C.I. パット レッド 1



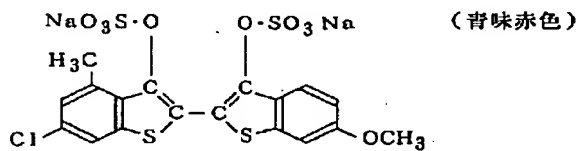
C.I. 73365

C.I. パット レッド 2



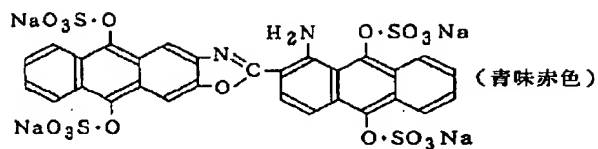
C.I. 73355

C.I. パット レッド 6



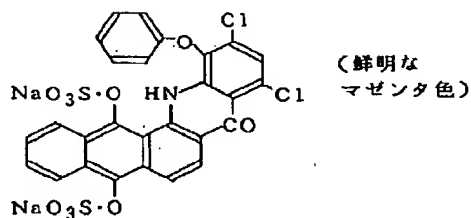
C.I. 67000

C.I. バット レッド 10



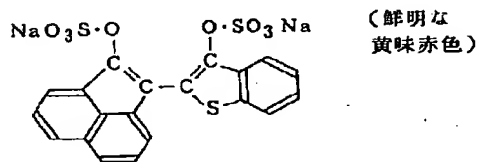
C.I. 67810

C.I. バット レッド 38



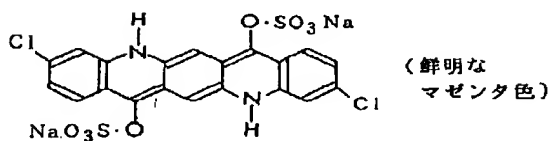
C.I. 73860

C.I. バット レッド 45



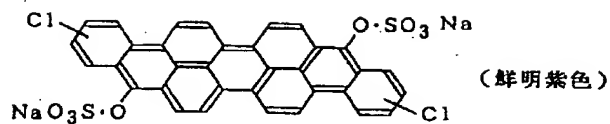
C.I. 73905

C.I. ピグメント レッド 209



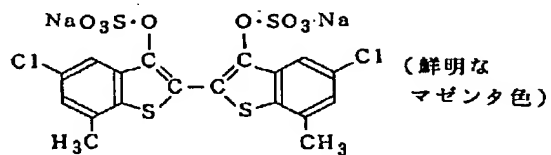
C.I. 60010

C.I. バット バイオレット 1



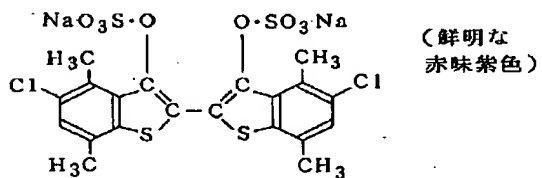
C.I. 73385

C.I. バット バイオレット 2



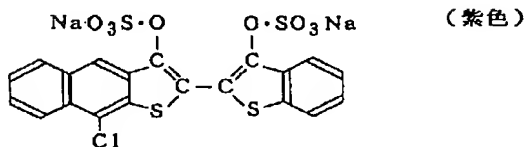
C.I. 73395

C.I. バット バイオレット 3

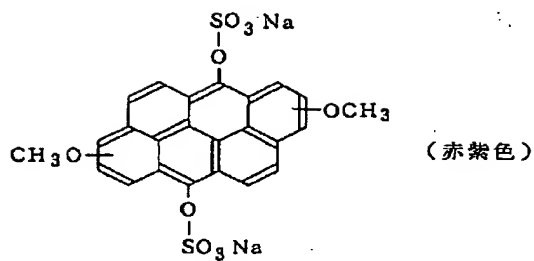


C.I. 73400

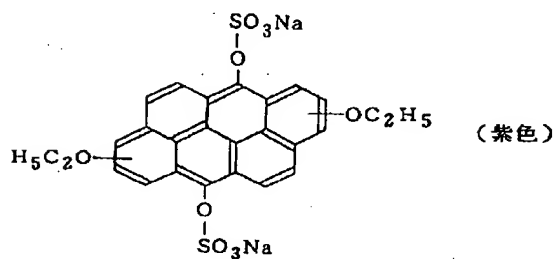
C.I. バット バイオレット 4



C.I. 59315

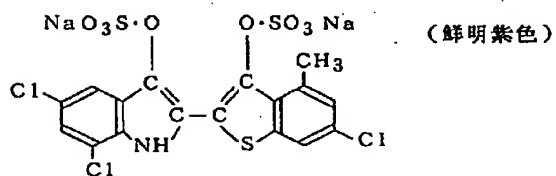


C.I. 59320



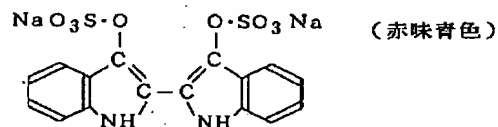
C.I. 73600

C.I. バット バイオレット 8

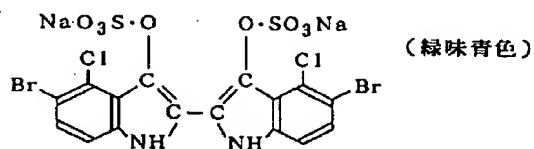


C.I. 73000

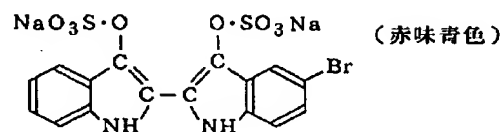
C.I. バット ブルー 1



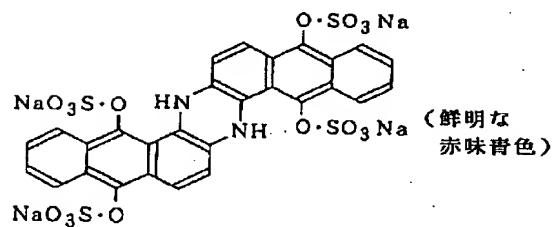
C.I. 73045
C.I. パット ブルー 2



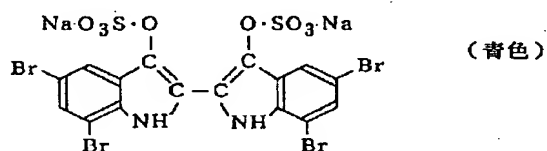
C.I. 73055
C.I. パット ブルー 3



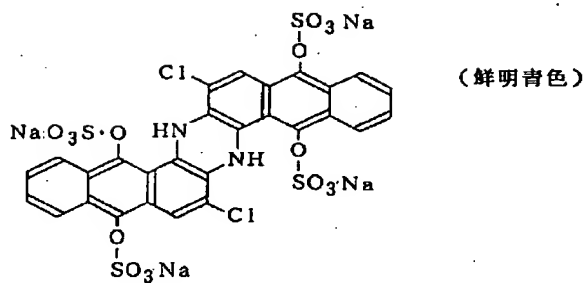
C.I. 69800
C.I. パット ブルー 4



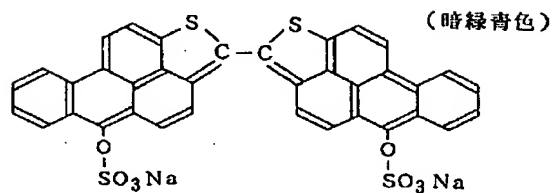
C.I. 73065
C.I. パット ブルー 5



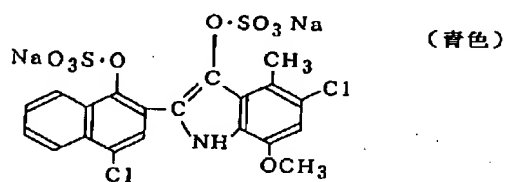
C.I. 69825
C.I. バット ブルー 6



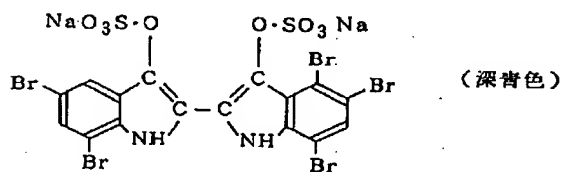
C.I. 70305
C.I. バット ブルー 7



C.I. 73800
C.I. バット ブルー 8

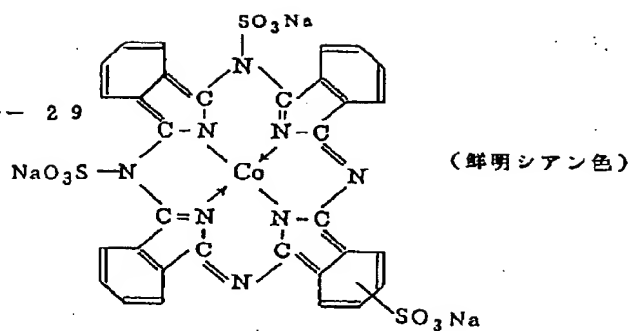


C.I. 73070
C.I. バット ブルー 9



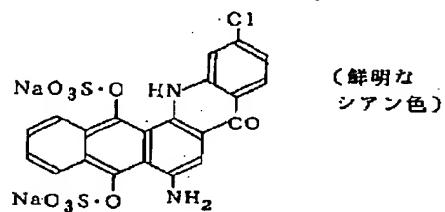
C.I. 74140

C.I. バットブルー 29



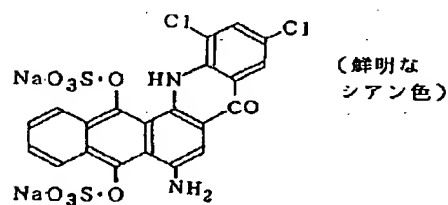
C.I. 67910

C.I. バットブルー 32



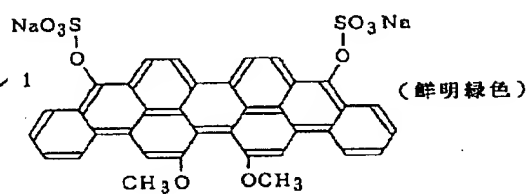
C.I. 67915

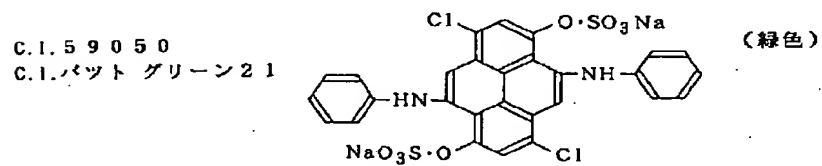
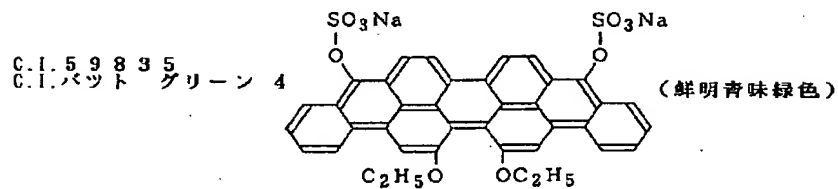
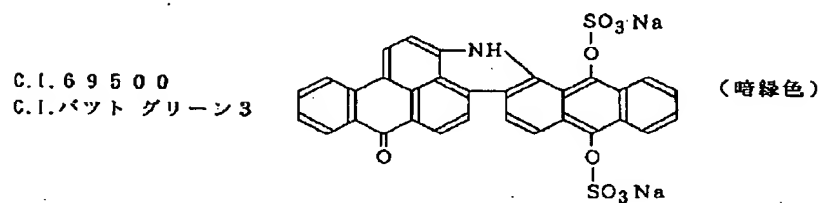
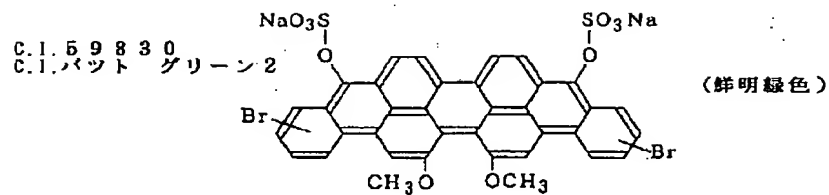
C.I. バットブルー 33



C.I. 59825

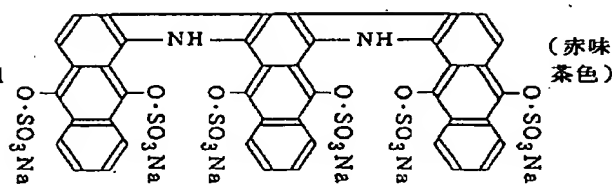
C.I. バットグリーン 1





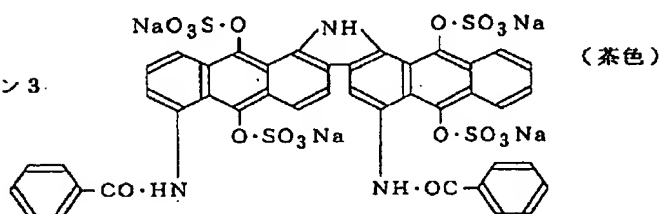
C.I. 70800

C.I. バット ブラウン 1



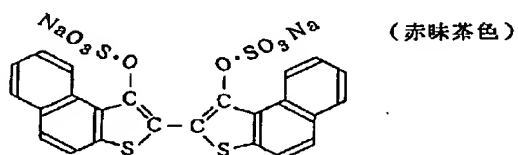
C.I. 69015

C.I. バット ブラウン 3



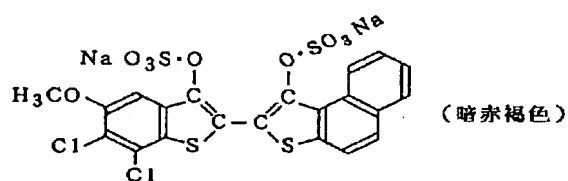
C.I. 73410

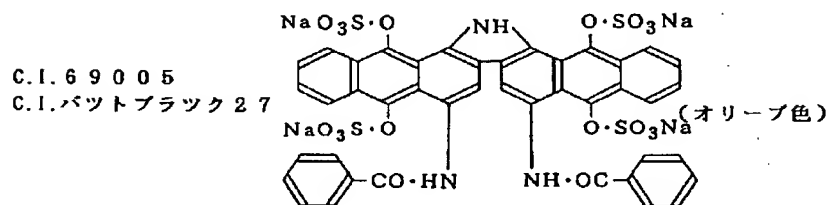
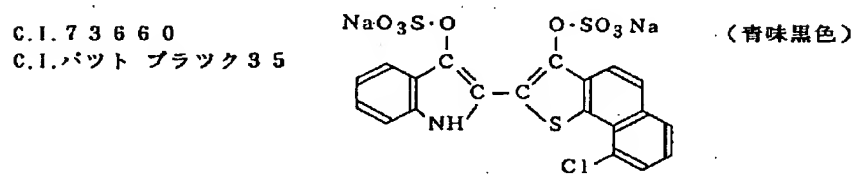
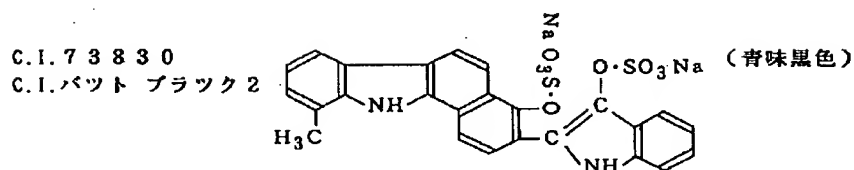
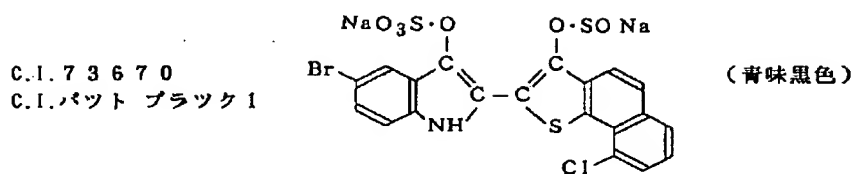
C.I. バット ブラウン 5



C.I. 73405

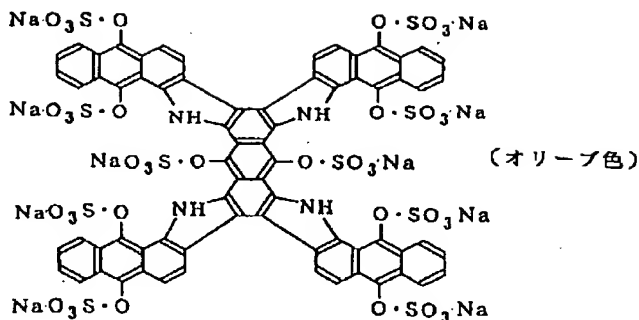
C.I. バット ブラウン 7





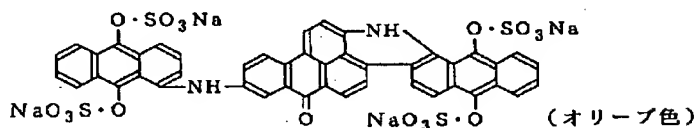
C. I. 71050

C. I. パット グリーン 8



C. I. 69525

C. I. パット ブラック 25



【0031】これらの感光性染料の中でアンスラキノン系染料は光エネルギーによる酸化（不溶化）速度が速く、特に黄色アンスラキノン染料は光触媒的な性質を示す。アンスラキノン染料を他の種属の染料と混合した時にも、相手の染料の不溶化速度を加速させる働きがある。アンスラキノン染料のこの特異な性質はブラックインクを作るときに非常に好都合である。ブラックインクでは染料濃度が高くなり、その分より長時間の露光が必要となる。しかし、例えば、黄色のアンスラキノン染料と黒色のインドールチオナフテン染料を配合して作ったブラックインクでは短時間露光で不溶化する濃い黒色が得られる。

【0032】上記の化3に挙げた感光性水溶性染料の中でインジゴイド染料およびアンスラキノン染料はサーマルインクジェットプリンタ用のインクに使用できることは特記すべき利点である。サーマルインクジェットプリンタは記録ヘッドのインク室内に発熱素子が設置されており、高温により発生した気泡の圧力によりノズルからインクを吐出する。このとき、発熱素子の表面にインクの染料成分が不溶性物質を沈着して熱伝導性を妨げるため、ノズルからの正常なインク吐出を維持出来なくなるトラブルを生じやすい。化3に挙げた感光性水溶性染料は200℃以上の温度で分解するため、発熱素子表面で不溶化色素を生成する。しかしながら、インジゴイド染料及びアンスラキノン染料は分子量が小さいため200℃以上の温度で昇華する。それ故、発熱素子表面に色素が沈着することはなく、不溶化した色素は超微粒子状でインク中に分散して吐出されてしまうため問題

が生じない利点がある。

【0033】また、キノン型の染料ではないが、フタロシアニン色素の中でコバルトフタロシアニンのみは他の金属フタロシアニンとは異なり、あたかもキノン型建築染料と同様にアルカリ性還元剤によって可溶化することができる。特にコバルトフタロシアニンの一部スルホン化されたものはカラーインデックスにおいてC. I. Vat Blue 29 (C. I. 74140)として分類されており、ナトリウム塩の形で水溶性にしたものは化3に挙げた水溶性染料と同様に紫外線露光により不溶化できる。コバルトフタロシアニンは鮮明な黄味青色を呈しシアンインクの色材として有用である。

【0034】以上の如くして本発明のインクジェット記録方法により得られた記録画像および印字の耐水性および耐光性は従来の水溶性染料（直接染料、酸性染料、塩基性染料）を含む水性インクに比べて遥かに優れており、その印字物の耐久性はレーザープリンターのそれと比較して同等以上である。本発明のインクジェット記録方法は被記録材として紙ばかりでなく、木綿、絹、羊毛、ナイロン等の繊維製品、皮革、合成皮革、不織布等にも適用できる。次に、実施例により本発明を更に具体的に説明する。実施例中の部または%の表示はすべて重量基準である。

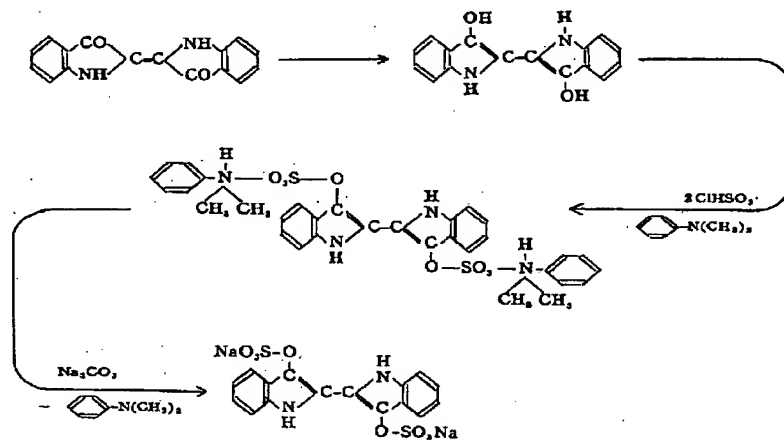
【0035】

【実施例1】カラーインデックス番号C. I. 73000のインジゴ26gに10%苛性ソーダ水溶液230mlと20%ヒドロサルファイト水溶液600mlを加え、室温で1時間ゆつくり攪拌して還元溶解した。次

いで、この水溶液に稀塩酸を少しずつ注加して水溶液を中和したのち、さらに酸を加えてpH3～4に調節した。しばらく静置したのち、生じた白色沈澱を濾過、洗浄してインジゴホワイトを得た。インジゴホワイトを真空乾燥したのち下記のエステル化反応に使用した。

N, N-ジメチルアニリン100mlにインジゴホワイト25gを加えて30～35mmHgの減圧下で70～80℃で水分をN, N-ジメチルアニリンの一部と共に蒸留して完全に脱水した。一方、N, N-ジメチルアニリン120gにクロルスルホン酸309を冷却下20～25℃で1時間かけて注加してクロルスルホン酸-ジメ

チルアニリン付加化合物をつくった。これに前記のインジゴホワイト/ジメチルアニリン懸濁液を加えて35℃で4時間攪拌した後、一夜間放置して油状のエステルを得た。これを約2lの水の中に投入して、これに20gのソーダ灰を加えてアルカリ性となし、分離したジメチルアニリンを水蒸気蒸留して回収した。残りの水溶液を真空蒸発により濃縮した後、5～8℃に冷却して析出した白色沈澱を濾過してインジゴホワイト硫酸エステルNa塩を得た。これを真空乾燥して感光性水溶性色素の粉末を得た。上記の操作を化学式で以下に示す：



上記の如くして得たインジゴホワイト硫酸エステルナトリウム塩（感光性水溶性色素）を用いてインクジェット

用水性インクを調製した：

3g・・・インジゴホワイト硫酸エステルNa塩
7g・・・1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン
20g・・・アスコルビン酸
90g・・・蒸留水

合計 100g

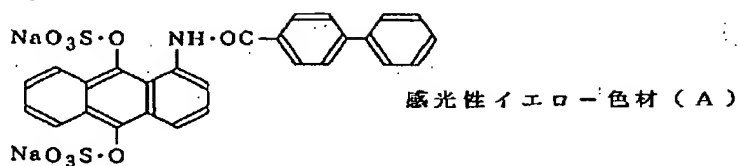
このインクジェット用感光性水性インクをインクジェットプリンタのインクボトルに充填して普通紙の上にベタ印字した後、45Wの殺菌灯および100Wのメタルハライドランプから成るハイブリッドランプにて60秒間露光したところ濃い青色に発色した。また、この青色に着色した紙を60℃の熱湯に1分間漬けて置いても着色には何んら変化がなく染料も殆ど溶け出さなかった。また、フェードメータにより10時間照射して耐光性をテストしたところ、僅かに光退色が認められたものの青色の着色には殆ど変化がなかった。また、この青色に着色した紙の上に130℃に加熱したアイロンを30秒間置いた後に着色の変化を調べたところ、青色色素がアイロンの底に移ることは全く認められず対熱性が優れていることを示した。

【0036】

【実施例2】ピリジン750gに15～20℃でクロル

35 スルホン酸150gを2時間かけて徐々に注加し、ピリジン-クロルスルホン酸付加化合物を作った。これに温度20～25℃で1-〔パラフェニルベンゾイルイミノ〕-アンスラキノン（カラーインデックス番号C. 1.60530）150gを加えてしばらく攪拌を続けた。その後、電解鉄粉60gを一度に加えて更に攪拌を続けた。反応混合物の温度は55℃に上がり、これを60℃にまで加温して、この温度で3時間攪拌してエステル化反応を終了した。反応混合物を4%苛性ソーダ水溶液5lの中に投入して中和した。遊離したピリジンを28～35℃で減圧蒸留により回収した。残液を濾過して酸化鉄等の残渣を除去し、濾液を減圧蒸発して濃縮した後、食塩15～20%で塩析した。得られた暗黄褐色の沈澱物は次の化学式で示す感光性水溶性色素であり、露光により鮮明な緑味黄色を示した。この色素粉末を感光性イエロー色材（A）とし、後述の評価テスト

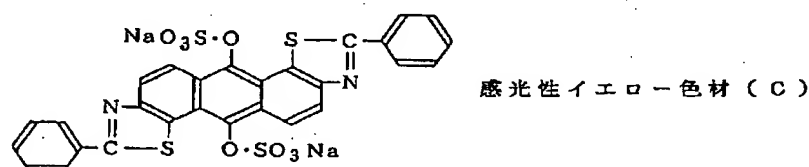
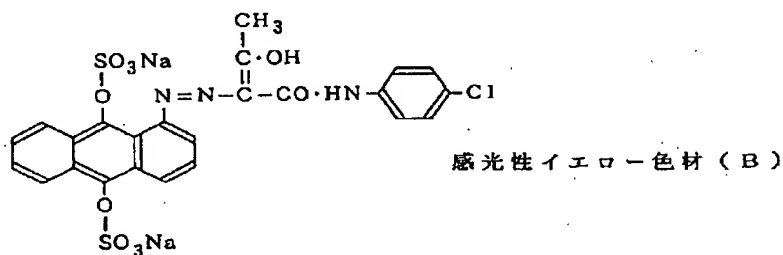
用インクの調製に使用する。

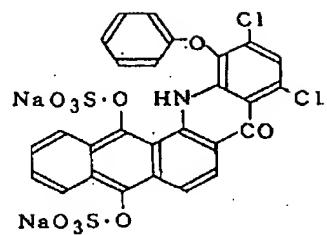


【0037】

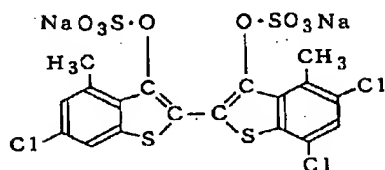
【実施例3】カラーインデックス構造番号C. I. 60 605, 67300, 67810, 73365, 733 10 85, 73905, 67910及び67915をそれぞれ出発原料として実施例2の合成法と同様の方法により

下記の感光性色材 (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H) 及び (I) を得た。またカラーインデックス番号74140から実施例1の合成法に準じて感光性色材 (J) を得た：

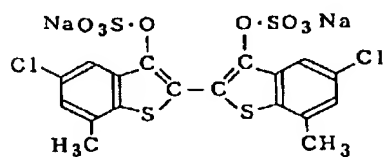




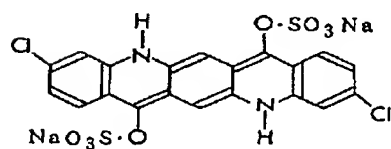
感光性マゼンタ色材 (D)



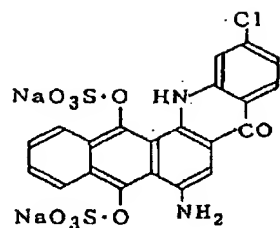
感光性マゼンタ色材 (E)



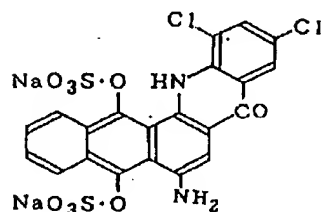
感光性マゼンタ色材 (F)



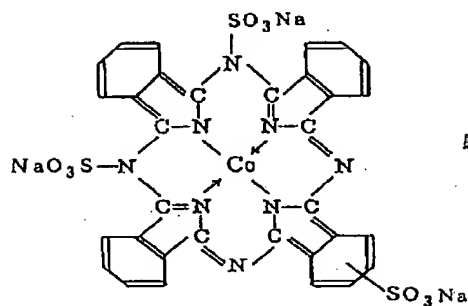
感光性マゼンタ色材 (G)



感光性シアン色材 (H)



感光性シアン色材 (I)

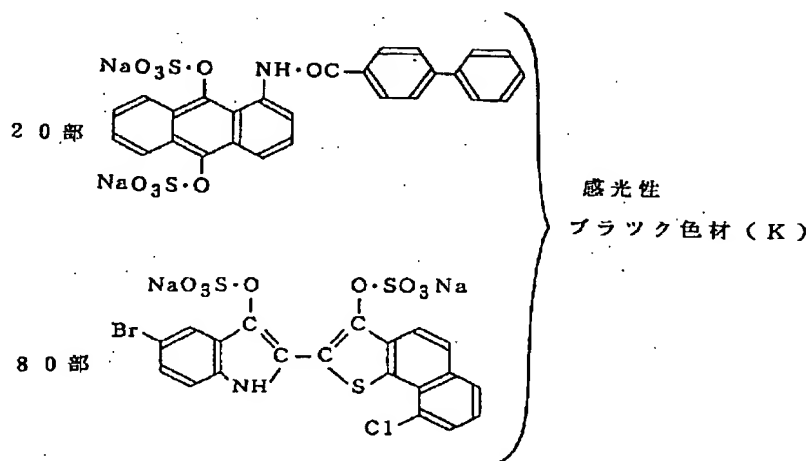


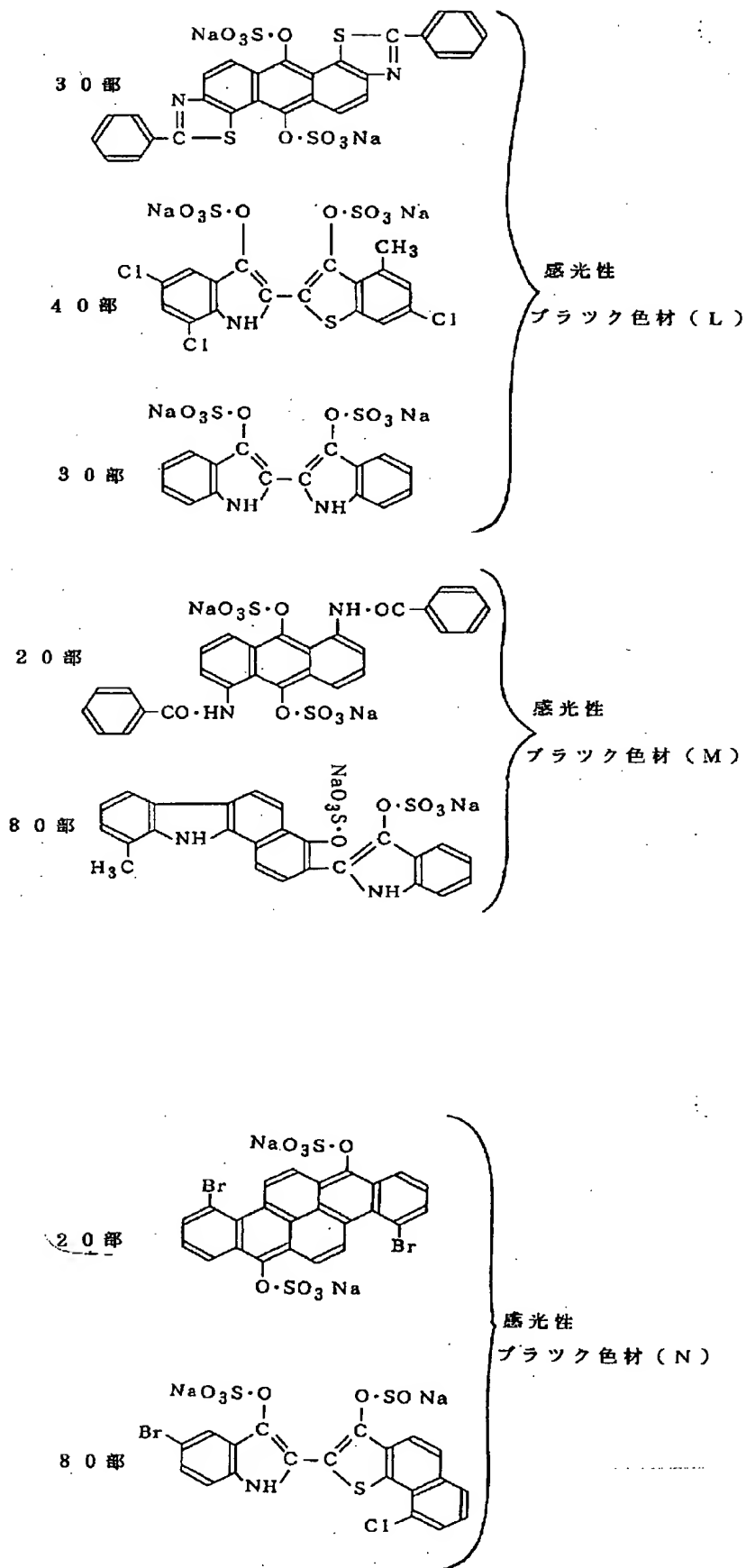
感光性シアン色材 (J)

【0038】

【実施例4】インジゴホワイト硫酸エステルNa塩（実
施例1で作った）及び感光性イエロー色材（A）と
（C）、更にカラーインデックス番号C. I. 6172
5（バット イエロー3）、C. I. 59105（バツ
トオレンジ1）、C. I. 73600（バットバイオレ

ット8）、C. I. 73670（バットブラック1）お
よびC. I. 73830（バットブラック2）を原料と
して実施例2の合成法と同様の方法で作った各感光性水
溶性染料を配合してそれぞれ次の感光性ブラック色材
（K）、（L）、（M）、（N）を得た。





【0039】

【実施例5】前記の実施例1～4で得た感光性色材
(A) から (N) までを用いて次のインク処方にもとず

3g・・・感光性色材 (A)～(N)※
7ml・・・1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン
20mg・・・アスコルビン酸
90ml・・・蒸留水
100ml (総計)

※) 感光性色材 (A) を含有するインクをインク (A) とした。同様に、感光性色材 (B) から (N) まで各色材を含むインクをインク (B) から (N) まで調製した。但し、ブラック色材のみは4g/100ml濃度とした。上記の如く調製した水性インク (A)～

(N) を各インクボトルに充填し、ピエゾ型記録ヘッドを有する市販のインクジェットプリンタに装填して普通紙の上にベタ印字した。インクジェット記録後、ベタ印字した各記録紙を次のハイブリッドUVランプにより照射した(露光時間は30秒間および60秒間)。UVランプと記録紙の間の距離は約1cmであった。

ハイブリッドUVランプ1) :

45W低圧水銀灯 (15W殺菌灯×3本)

100Wメタルハライドランプ

きインクジェットプリンタ用水性インクを調製した。
水性インクの調製 :

10 ハイブリッドUVランプ2) :

45W低圧水銀灯 (15W殺菌灯×3本)

90W紫外用蛍光灯 (30Wケミカルランプ×3本)

露光によるインク色材の不溶化速度の評価法 : 上記の各インクによるベタ印字した紙を夏季の晴天の日の屋外にて直射日光下で5時間露光して得た記録紙の色濃度を100%標準濃度とし、上記ハイブリッドUVランプの露光により得られた各インクの色濃度を比色計により比較して不溶化速度(発色速度)の目安とした。

符号の説明 :

20 ○・・・91～100%の発色濃度

△・・・60～90%の発色濃度

×・・・59%以下の発色濃度

テスト結果:

光源	ハイブリッド UVランプ 1)		ハイブリッド UVランプ 2)		露光後 の色相
	30秒	60秒	30秒	60秒	
インク(A)	△	○	△	○	イエロー
インク(B)	△	○	△	○	イエロー
インク(C)	△	○	△	○	イエロー
インク(D)	△	○	△	○	マゼンタ
インク(E)	△	○	△	○	マゼンタ
インク(F)	△	○	△	○	マゼンタ
インク(G)	△	○	△	○	マゼンタ
インク(H)	△	○	△	○	シアン
インク(I)	△	○	△	○	シアン
インク(J)	△	○	△	○	シアン
インク(K)	△	○	△	○	ブラック
インク(L)	△	○	△	○	ブラック
インク(M)	△	○	△	○	ブラック
インク(N)	△	○	△	○	ブラック

【0040】

【実施例6】

耐光性、耐水性、耐熱性のテスト

実施例5で得られた感光性水性インク(A)～(N)をそれぞれベタ印字した記録用紙(標準色濃度)を用いて耐光性、耐水性および耐熱性のテストをおこなった。

45 尚、比較例として、レーザープリンターによるベタ印字物(標準色濃度)を同じ条件下でテストし比較した。

耐光性テスト : フェードオメーター(カーボンアーク灯)により10時間照射した後、その退色を判定評価した。

50

(評価法) : ○・・・殆ど退色しない。
×・・・著しく退色した。

耐水性テスト : 熱湯 (60℃) の中に試験片を浸漬して
(1分間) 色材が溶出するか否か目視で判定した。

(評価法) : ○・・・色材が溶け出さない。
×・・・色材が溶け出した。

耐熱性テスト : ベタ印字した記録用紙の上に白紙を重ね
る。 その上に130℃のアイロンを置き、30秒後に

白紙に色移りしているかどうかを目視判定した。
(評価法) : ○・・・色移りしない。
×・・・色移りした。

テスト結果 :

	耐光性テスト (10時間)	耐水性テスト (60℃×1min.)	耐熱性テスト (130℃×30秒)
インク(A)	○	○	○
インク(B)	○	○	○
インク(C)	○	○	○
インク(D)	○	○	○
インク(E)	○	○	○
インク(F)	○	○	○
インク(G)	○	○	○
インク(H)	○	○	○
インク(I)	○	○	○
インク(J)	○	○	○
インク(K)	○	○	○
インク(L)	○	○	○
インク(M)	○	○	○
インク(N)	○	○	○
(比較例 : レーザープリンターによるベタ印字物)			
イエロー	○	○	×
マゼンタ	○	○	×
シアン	○	○	×
ブラック	○	○	×

【0041】

【発明の効果】本発明のインクジェット記録方法による
印字物の耐水性および耐光性は従来の水性インクに較べ
て格段に優れており、レーザープリンタのインクと同じ
耐久性がある。更に印字インクの耐熱性に関してはレ
ーザープリンタのトナーよりも著しく優れており、本発
明のインクジェット記録方法により得られる印字インク
の耐久性は版印刷用インクと同じである。それ故、本
発明のインクジェット記録方法は長期保存性が重視され
る公的文書やビジネス文書の作成にも使用することが可
能になる。そのため、オンデマンドデジタル印刷、シ
ョートラン印刷、電子出版などにインクジェットプリン
タの用途が飛躍的に拡大する。

【0042】

【図面の簡単な説明】

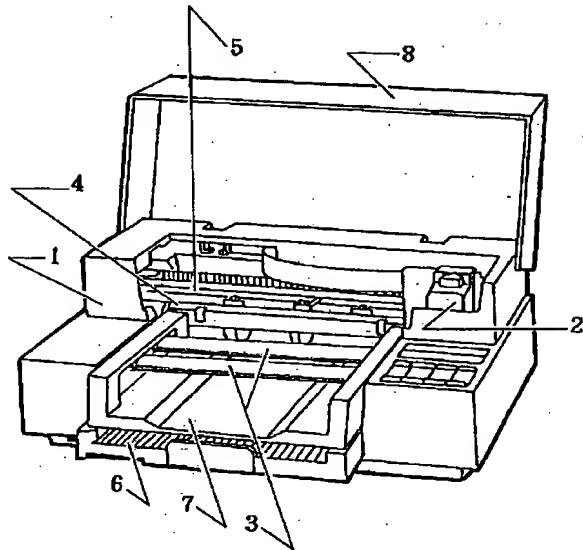
【図1】本発明のインクジェット記録方法を具体化する
ためのUVランプを搭載したインクジェットプリンタ全
体を示す説明図である。

【図2】水銀放電灯の構造を示す説明図である。

【符号の説明】

- 1・・・インクジェットプリンタ本体
- 2・・・記録ヘッド及びインクボトル
- 3・・・ハイブリッドUVランプ
- 4・・・記録ヘッド用ガイドレール
- 5・・・プラテン
- 6・・・記録紙用搬入トレイ
- 7・・・記録紙用搬出トレイ
- 8・・・プリンタカバー
- 9・・・水銀放電灯
- 10・・・放電管 (石英ガラス封体)
- 11・・・アルゴンガス及び水銀
- 12・・・電極
- 13・・・封止部
- 14・・・ベース
- 15・・・アーク長

【図1】



【図2】

